

(AM)

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-22139

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和57年(1982)2月5日

C 03 C 3/04

1 0 1

6674-4G

発明の数 1 82-22139

3/30

6674-4G

審査請求 未請求

// C 03 C 13/00

6674-4G

G 02 B 1/00

6952-2H

(全 4 頁)

## ⑮ 光学素子製造用ガラス組成物

川西市萩原台西 2 丁目 31 番地

⑯ 特 願 昭55-94152

⑰ 発 明 者 久米真

⑱ 出 願 昭55(1980)7月10日

芦屋市朝日ヶ丘町 1-27-310

⑲ 発 明 者 宇津木剛

⑳ 出 願 人 日本板硝子株式会社

西宮市段上町 6-18-11

大阪市東区道修町 4 丁目 8 番地

㉑ 発 明 者 中口國雄

㉒ 代 理 人 弁理士 大野精市

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

光学素子製造用ガラス組成物

## 2. 特許請求の範囲

重量%で  $\text{SiO}_2$  52~75,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0~17,  $\text{SiO}_2$  +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  52~75,  $\text{ZnO}$  5~25,  $\text{MgO}$  0~10,  $\text{ZnO} + \text{MgO}$  5~25,  $\text{Li}_2\text{O}$  3~15,  $\text{Na}_2\text{O}$  0~20,  $\text{K}_2\text{O}$  0~20,  $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  10~25 の主要成分と、重量%で  $\text{P}_2\text{O}_5$  0~3,  $\text{ZrO}_2$  0~4,  $\text{SnO}_2$  0~5,  $\text{TiO}_2$  0~4,  $\text{B}_2\text{O}_3$  0~5,  $\text{La}_2\text{O}_3$  0~4,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  0~3,  $\text{As}_2\text{O}_3$  0~2,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0~2,  $\text{CaO}$  0~5,  $\text{BaO}$  0~15,  $\text{SrO}$  0~10,  $\text{PbO}$  0~5,  $\text{Ca}_2\text{O}$  0~5 の安定化添加剤とからなることを特徴とするイオン交換によって屈折率勾配を持った光学素子を製造するのに適したガラス組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はガラス組成物、特にイオン交換例えば高温の溶融塩浴中に浸漬することにより、ガラス組成中の陽イオンと溶融塩浴中の陽イオンとのイ

オン交換を行わせ、ガラス表面から中心にわたって交換された陽イオン濃度に勾配を持たせることにより、光の屈折率勾配を持たせるのに適したガラス組成物に関する。

公知のようにこの種のガラスはガラス中の 1 価のアルカリ金属 (以下  $R_0$  と云う) イオンと溶融塩中の 1 価のアルカリ金属 (以下  $R_+$  と云う) イオンとのイオン交換により、ガラスの周辺部では中心に比べ  $R_0$  濃度が小さくなりかつ  $R_+$  濃度が大きくなる。ここで 1 価のアルカリ金属としてガラス中に含まれた場合に屈折率が大きくなるような 1 価のアルカリ金属として  $R_0$  を、相対的に屈折率が小さくなるような 1 価のアルカリ金属を  $R_+$  として選ぶことにより、中心部に比べ周辺部における屈折率を小さくすることが出来る。

このようにして中心部と周辺部に屈折率差  $\Delta n$  を持たせたガラスは、繊維状の物は光学繊維として、また光軸に対して直角方向の断面における屈折率の分布を二次放物線状に与えたものは楕状又は平板状のレンズとして用いられる。

BEST AVAILABLE COPY

光学素子の性能としては、光の透過損失の小さいことの他に、光の最大入射角の大きいことが要求され、又レンズの性能としては最大入射角が大きいことおよび色収差の小さいことが要求される。そして最大入射角 $\theta$ は $\sin \theta = \sqrt{n_0 \cdot \Delta n}$ で決り $\Delta n$ の大きいことが重要である。(n<sub>0</sub>: 中心屈折率)又この種光学素子の工業的生産のためには必要な $\Delta n$ を付与するためのイオン交換速度の大なること、ガラスとして成形しやすいこと、化学的に安定なこと、使用原料が廉価なことなどが要求され、これらの種々の要求を満たすためにR<sub>G</sub>だけでなくガラス中の総ての成分について慎重な選択が必要である。

従来のこの種の光学素子用ガラス組成物中のR<sub>G</sub>としてTl<sup>+</sup>或はCs<sup>+</sup>が知られている。

特公昭48-37737にTl<sup>+</sup>含有のガラス組成物が提案されている。

R<sub>G</sub>としてのTl<sup>+</sup>とR<sub>A</sub>としてのNa<sup>+</sup>或はK<sup>+</sup>とのイオン交換による光学素子は $\Delta n$ は大きくしやういが色収差が大きくレンズとしては、使用上種々

の制約を受ける上、Tl<sup>+</sup>が非常に高価でイオン交換速度があまり早くないという欠点を持っている。特公昭51-21594で提案されているCs<sup>+</sup>含有ガラス組成物の場合は色収差は小さいが $\Delta n$ を大きくしにくく、Cs<sup>+</sup>も又非常に高価であり、イオン交換速度が遅いという欠点がある。

ガラス組成物の屈折率や色収差はその組成から計算出来るものであるから前記以外のR<sub>G</sub>の添加が考えられ、例えばR<sub>G</sub>としてLi<sup>+</sup>、R<sub>A</sub>としてNa<sup>+</sup>或はK<sup>+</sup>をイオン交換したものの $\Delta n$ を付与することが出来る。

Li<sup>+</sup>含有ガラス組成物は前記Tl<sup>+</sup>或はCs<sup>+</sup>と較べガラス中に等しいモル濃度だけ含有させた場合は屈折率が小さくなるがLi<sup>+</sup>の原子量が小さいため、Tl<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>に較べ重量パーセントとしては少量であってもモル濃度としては大きくなり、したがってガラス中に含有出来るモル濃度をTl<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>に較べ大きくすることが出来るため、実質的にイオン交換後の $\Delta n$ を大きくすることが出来る。又Li<sup>+</sup>含有ガラス組成物は色収差が小さく、原料費もTl<sup>+</sup>、

Cs<sup>+</sup>に較べ廉価であるがイオン交換速度が遅くて遅く、実用化するに至っていない。

本発明は特にZnOの存在下にR<sub>G</sub>としてLi<sup>+</sup>を添加することにより $\Delta n$ が大きく、色収差は小さく、原料費は廉価であるという長所を持ったままかつイオン交換速度を早めることが出来ることを発見したもので、従来のこの種の光学素子用ガラス組成物に較べ性能、経済性ともに優れた光学素子用ガラス組成物を提供するものである。

本発明は重量%でSiO<sub>2</sub> 52~75、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~17、SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 52~75、ZnO 5~25、MgO 0~10、ZnO+MgO 5~25、Li<sub>2</sub>O 3~15、Na<sub>2</sub>O 0~20、K<sub>2</sub>O 0~20、Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O 10~25、の主要成分と重量%でP<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0~3、ZrO<sub>2</sub> 0~4、SnO<sub>2</sub> 0~5、TiO<sub>2</sub> 0~4、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~5、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~4、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0~3、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~2、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~2、CaO 0~5、BaO 0~15、SrO 0~10、PbO 0~5、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~5の安定化添加剤からなることを特徴とするイオン交換によって屈折率勾配を持った光学素子を製造するのに適したガラス組成物である。

次に本発明のガラス組成物の組成範囲限定理由を述べる。

SiO<sub>2</sub>が52%未満では失透を生じやすく安定したガラスが得られず、75%を超えるとガラスの熔融、成形に高温を必要とする。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は必須成分ではないが5%未満までの添加はガラスの失透を防ぎ、17%以下まではSiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が75%を超えない範囲でSiO<sub>2</sub>と同様にガラス製造中の調目構造を形成するのに用いられ、またイオン交換速度を早めるが、17%を超えると熔融、成形温度を高める。SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が52%未満では失透しやすく、75%を超えると熔融、成形に高温を必要とする。

ZnOはLi<sup>+</sup>のイオン交換速度を早めるのに必須成分であるが、5%未満ではLi<sup>+</sup>のイオン交換速度を早めるのに効果が乏しく、25%を超えるとSiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZnOだけで75%を超え、他成分の入る余地が少なくなり、失透の生成、熔融成形の高温化等が生じ好ましくない。ZnOの代りに他の2価金属酸化物の添加が考えられるが、

BeO  
BaO  
ZnO  
るた  
添加  
だ  
イ  
して  
だし  
また  
ZnO-  
好ま  
の範  
Li  
多未  
多を  
R<sub>A</sub>と  
張差  
を生  
Na

Na<sub>2</sub>O  
換前  
中差  
実施例  
△nの  
十分  
実施例  
交換  
を調  
た。こ  
に十分

BEST AVAILABLE COPY

BeO は毒性が強く、MgO を除く CaO, SrO, BaO を ZnO の代替成分として添加することは、ZnO 添加と較べ Li のイオン交換速度を遅らせるため、安定化添加剤として ZnO とともにしか添加出来ない。

ただ MgO のみは ZnO と一部代替しても Li のイオン交換速度を遅らせないので ZnO の代りとして 10% を越えない範囲まで添加出来る。ただしこの場合でも ZnO は 5% 以上必要である。また ZnO が 10% 以下のときは MgO で補充し ZnO+MgO が 10% 以上 25% 以下となることが好ましい。ZnO+MgO で範囲限定の理由は ZnO の範囲限定理由と同じである。

Li<sub>2</sub>O も R<sub>0</sub> 源として本発明に必須であるが 3% 未満では十分な Δn を得ることが出来ず、又 15% を越えるとガラスの熱膨張係数が小さくなり、R<sub>0</sub> とイオン交換された箇所との間に大きな熱膨張差を生じ、イオン交換後の冷却時に強い残留歪を生じ、甚しい場合はガラスに亀裂が発生する。

Na<sub>2</sub>O と K<sub>2</sub>O は必須ではないが Li<sub>2</sub>O と共に

特開昭57-22139(8)

溶融、成形温度を低下させるので Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O として 10% 以上必要である。Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O が 25% を越すとガラスとして化学的耐久性が低下する。

本発明のガラス組成物には更に前記の安定化添加剤を含むことが出来る。これら安定化添加剤の組成範囲限定の理由は詳述しないが、前記の範囲内の添加であれば本発明の Li のイオン交換速度や光学素子としての性能に悪影響を与えない。

実施例 /

第 1 表に示す実施例の 6% の組成のガラスを製造するに際し、原料として珪砂、亜鉛塵、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、水酸化アルミニウムをそれぞれ 6% の組成のガラスが 4% 得られるように秤量、混合した後白金ルンボ中にて電気炉で 1480℃、16 時間溶融した後金型に鑄込み、そのまま電気炉で 24 時間かけて徐冷して得たガラスブロックを切断、研磨して 2mm×20mm×20mm の試料を作製した。この試料を NaNO<sub>3</sub> の溶融塩中で 480℃、6 時間イオン交換処理を行った。

Na ランプ D 線とアップベ屈折率計を用いイオン交換前の試料とイオン交換後の試料の表面部の屈折率差を測定したところ Δn=1.5×10<sup>-4</sup> という、実施例 6% と同じイオン交換処理をした比較例 6%、6%<sub>2</sub>、6%<sub>3</sub> と較べ遥かに高い値を得た。この Δn の値は屈折率勾配を有する光学素子としては十分な値である。

実施例 2~実施例 11

実施例 / と同様にして製作した第 1 表の実施例 6%<sub>2</sub>~6%<sub>11</sub> の組成の試料を実施例 / と同様にイオン交換処理し、イオン交換前後の屈折率差 Δn を測定したところ第 1 表記載の Δn の値が得られた。これらはいずれも光学素子として使用するのに十分な Δn の値である。

成分	実施例 (単位重量%)										
	6%	6% <sub>2</sub>	6% <sub>3</sub>	6% <sub>4</sub>	6% <sub>5</sub>	6% <sub>6</sub>	6% <sub>7</sub>	6% <sub>8</sub>	6% <sub>9</sub>	6% <sub>10</sub>	6% <sub>11</sub>
SiO <sub>2</sub>	53.77	71.48	62.94	63.51	62.62	64.01	68.24				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.06										
ZnO	17.76	6.10	7.86	12.60	17.77	20.59	19.36				
MgO		7.02									
Li <sub>2</sub> O	9.47	10.75	7.59	9.35	7.55	10.04	12.40				
Na <sub>2</sub> O	4.07	4.65	6.96	4.13		4.30					
K <sub>2</sub> O					12.06						
ZrO <sub>2</sub>											
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>											
CaO											
BaO											
PbO											
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>											
TiO <sub>2</sub>											
Δn(×10 <sup>-4</sup> )	1.51	2.17	1.33	1.54	1.05	2.01	1.71				

BEST AVAILABLE COPY

## 第1表(つづき)

(単位 重量%)

	実 際 例				比 較 例		
	例8	例9	例10	例11	例1	例2	例3
SiO <sub>2</sub>	59.82	68.68	67.90	63.93	54.94	49.40	67.76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.60			7.39			
ZnO	18.26	13.63	13.47	12.54			
MgO		2.90					
Li <sub>2</sub> O	9.68	10.33	10.21	3.80			12.23
Na <sub>2</sub> O	4.18	4.46	4.41	7.50	22.67	16.99	
K <sub>2</sub> O							
ZrO <sub>2</sub>				0.61			
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				2.38	15.92	14.31	
CaO			3.99				9.44
BaO							10.58
PbO				1.85			
Cs <sub>2</sub> O						19.31	
Tl <sub>2</sub> O					6.47		
$\Delta n(\times 10^{-4})$	14.9	19.4	16.6	9.2	9.8	7.3	5.1

BEST AVAILABLE COPY

1.

2.

重

48-

ルカ

Fe<sub>2</sub>O

65°

MgO

以上

/℃

3.

こ

熱

が知

て以

ると

に空

線投